

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320363

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
B41J 2/01
H05K 1/09
// H05K 3/12

(21)Application number : 08-140476

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 03.06.1996

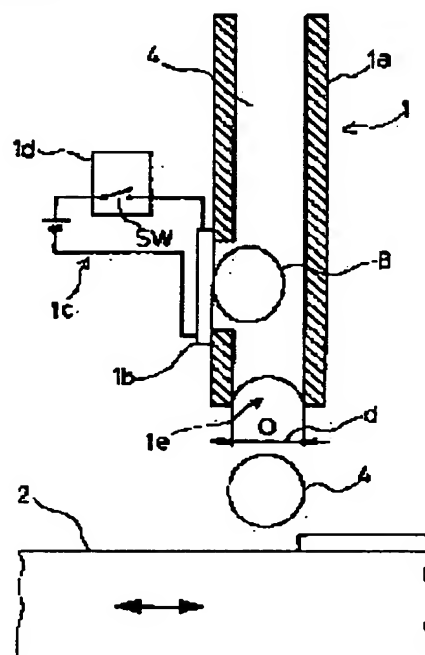
(72)Inventor : SAKAMOTO JUNICHI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE CIRCUIT FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive circuit forming device which does not require many processes, and can form a transparent conductive circuit of a low resistance at a relatively low temperature.

SOLUTION: By discharging a transparent conductive ink 4 which is formed by dispersing ultramicroparticles formed of a transparent conductive material in a solvent, by using a discharge means 1, a transparent conductive circuit is pattern formed on a base plate 2. When a transparent conductive circuit is pattern formed by a transparent conductive ink including ultramicroparticles formed of an oxide type transparent conductive material, a transparent conductive circuit of a low resistance is formed by heat processing the transparent conductive circuit by heating the base plate 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平9-320363

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備えたことを特徴とする透明導電回路形成装置。

【請求項2】 基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備え、前記インク吐出手段により前記透明導電回路が形成された後、前記基板を加熱して該透明導電回路を熱処理することを特徴とする透明導電回路形成装置。

【請求項3】 基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備え、前記基板を加熱すると共に前記透明導電インクを該加熱された基板上に吐出することにより、前記透明導電回路を形成すると共に該透明導電回路を熱処理することを特徴とする透明導電回路形成装置。

【請求項4】 前記超微粒子は粒径0.1 μm 以下に形成された粒子であることを特徴とする請求項1乃至3記載の透明導電回路形成装置。

【請求項5】 前記透明導電回路の膜厚は、前記吐出手段の吐出口の口径、吐出回数及び前記透明導電インクの超微粒子の含有量に応じて変更することができることを特徴とする請求項1乃至3記載の透明導電回路形成装置。

【請求項6】 前記熱処理は、前記透明導電回路の酸化が抑えられる所定温度以下で行うことを特徴とする請求項2又は3記載の透明導電回路形成装置。

【請求項7】 前記熱処理は、300℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項2又は3記載の透明導電回路形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置に関し、特に透明導電回路の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に液晶表示装置、プラズマ表示装置、太陽電池等においては、各種動作を行うために透明導電回路を有している。ここで、このような透明導電回

2

路の形成方法としては、例えば焼結体を用いてスパッタリングや蒸着により透明導電膜層を形成した後、フォトリソグラフィを用いて基板上にパターンニングを行う方法が知られている。しかし、このようなフォトリソグラフィによるパターンニングは、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄等多数の工程が必要となるため、透明導電回路の製造費は高くなる。

【0003】一方、近年、透明導電回路を形成する方法として、超微粉末を溶剤に分散させてなる透明導電インクを基板上に塗布して焼成し、透明導電膜を形成する方法が開発されつつある。また、塗布した後、透明導電膜層上にレジスト液を印刷し乾燥することによりレジスト液を硬化させ、これを洗浄した後焼成することにより、透明導電回路を得ようとする方法が、例えば特開平5-291726等により提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような透明導電インクを用いて透明導電回路を形成する従来の透明導電回路形成装置においては、レジスト樹脂を酸分解するために300℃以上の焼成工程が必要となる。しかし、例えば液晶表示装置のディスプレイに用いられる染料タイプのカラーフィルター上に透明導電回路を形成する場合、カラーフィルターの耐熱温度が焼成温度以下であるため、この焼成工程においてフィルターが脱色してしまうという問題が生じる。

【0005】また、透明導電材料として、現在最もよく使用されているITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)を用いた場合、300℃以上ではITO膜の酸化が促進され、抵抗率が上昇するという問題を生じる。さらに、ポストベークを行った上にスクリーン印刷を行うため、ITOインク層にまでアクリル樹脂が浸透し、低抵抗化を行うことが困難であるという問題もある。

【0006】なお、真空中に置かれたクヌードソンセル内にInとSnの混合物を装填し、加熱して、セルのスリットから断熱膨張させ、InとSnのクラスタを精製し、これをノズルから高圧で噴出させ、酸素雰囲気中に置かれた基板上に透明導電膜を形成する提案が成されている(特開昭62-24505, 24506)。しかし、この方法では、成膜室とクラスタ精製室の2室が必要となり、装置が大型化するだけでなく、成膜速度を大きくすることができないため回路形成に長時間掛かってしまうという欠点がある。

【0007】本発明は、このような従来技術の問題を解決するものであり、多くの工程を必要とせず、かつ比較的低温で低抵抗の透明導電回路を形成することのできる透明導電回路形成装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、透

50

(3)

特開平9-320363

3

明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0009】また本発明は、基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備え、前記インク吐出手段により前記透明導電回路が形成された後、前記基板を加熱して該透明導電回路を熱処理することを特徴とするものである。

【0010】また本発明は、基板上に透明導電回路を形成する透明導電回路形成装置において、酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクと、前記透明導電インクを吐出して前記基板上に前記透明導電回路をパターン形成するインク吐出手段とを備え、前記基板を加熱すると共に前記透明導電インクを該加熱された基板上に吐出することにより、前記透明導電回路を形成すると共に該透明導電回路を熱処理することを特徴とするものである。

【0011】また本発明は、前記超微粒子は粒径0.1 μm 以下に形成された粒子であることを特徴とするものである。

【0012】また本発明は、前記透明導電回路の膜厚は、前記吐出手段の吐出口の口径、吐出回数及び前記透明導電インクの超微粒子の含有量に応じて変更することができることを特徴とするものである。

【0013】また本発明は、前記熱処理は、前記透明導電回路の酸化が抑えられる所定温度以下で行うことを特徴とするものである。

【0014】また本発明は、前記熱処理は、300℃以下の温度で行うことを特徴とするものである。

【0015】また、本発明のように、透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクをインク吐出手段にて吐出するように構成することにより、基板上に透明導電回路をパターン形成する。

【0016】また、酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクをインク吐出手段により吐出することにより、基板上に透明導電回路をパターン形成すると共に、透明導電回路が形成された後、基板を加熱することにより透明導電回路を熱処理して低抵抗の透明導電回路を形成する。

【0017】また、基板を加熱すると共に酸化物系透明導電性材料にて形成された超微粒子を溶剤に分散させてなる透明導電インクをインク吐出手段により吐出することにより、透明導電回路を熱処理して基板上に低抵抗の透明導電回路のパターンを形成する。

【0018】また、パターン形成された透明導電回路の膜厚を、吐出手段の吐出口の口径、吐出回数及び透明導

4

電インクの超微粒子の含有量に応じて変更するようにする。さらに、所定温度以下で熱処理を行うことにより、透明導電回路の酸化を抑えるようにする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を用いて説明する。

【0020】図1は、本発明の実施の形態に係る透明導電回路形成装置の構成を示す図であり、同図において、1は透明導電インクを吐出するインク吐出手段であるインクジェット、2はインクジェット1のインク吐出口に臨むように配された基板、3はこの基板2をX-Y方向に移動させるX-Yステージである。

【0021】ここで、インクジェット1は、図2に示すように透明導電インク（以下インクという）4を加熱して泡Bを発生させ、その泡Bの圧力を利用してインク4を基板2に吐出させることにより基板2上に透明導電回路を形成するものである。

【0022】なお、このインクジェット1は、同図に示すようにインク4が充填されるインク収納部1aと、インク4を加熱するシートヒータ1bと、このシートヒータ1bに電源を供給する電源部1cと、この電源部1cのスイッチSWをオンオフして吐出回数（吐出周波数）を制御する吐出制御手段1dとを有している。

【0023】ところで、このインクジェット1にて形成される透明導電回路の膜厚は、インクジェット1のインク吐出口径dの大小、インク4の吐出周波数、インク4の超微粒子粉末の含有量によって決定される。例えば、低粘度のインク4を小口径の吐出口1eから1回吐出した場合には、0.1 μm 程度の膜厚にすることができる。なお、必要により膜厚を厚くする場合は、例えば吐出制御手段1dにより吐出回数を増やすようにして膜厚を厚くするようにする。

【0024】一方、この透明導電インク4は、粒径が0.1 μm 以下の透明導電材料にて形成された超微粒子粉末を親和性溶剤又は水に分散させたものであり、粘度は50～100cps程度である。なお、このような超微粒子粉末としては、ZnO、CdO、ZnS、CdS、SnO₂、InO₂、Cd₂SnO₄、ITO（In₂O₃-SnO₂）等の酸化物が使用される。特に、可視光透過率と表面抵抗の点でITOが望ましい。

【0025】また、透明導電性インク4に用いられる溶剤は、超微粒子粉末材との親和性を考慮して選定される。或いは、水にコロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等の市販の粉碎器や超音波分散器等により強制的に分散させることも可能である。さらに、基板2は300℃以下の耐熱性を有するものであれば良く、ガラス、セラミック或いはアクリル、ポリイミドフィルム等を使用することができる。

【0026】そして、このようにインクジェット1を用いて基板2にパターンニングを行った後、透明導電インク

(4)

特開平9-320363

5

パターンを乾燥させると、均一な透明導電回路が形成され、簡単に剥がれない程度の強さで基板2と密着するようになる。

【0027】ところで、この透明導電インク4に含有される超微粒子粉末が酸化物系の場合、必要に応じて300℃以下で熱処理を行うようにしており、この熱処理により回路の残留溶剤がより完全に揮発すると共に回路の構造が結晶化されるため、より低抵抗の透明導電回路が形成されるようになる。

【0028】ここで、この熱処理は、透明導電回路の酸化が抑えられる所定温度である300℃以下の温度、好ましくは250℃以下で数分から120分程度行えばよい。なお、本装置においては、レジスト液を使用することはないので、このように比較的低温で低抵抗の透明導電回路を形成することができる。

【0029】そして、このような熱処理により形成された透明導電インクパターンは、均一な透明のものとなり、熱処理のないものに比べて、更に強固に基板2と密着するようになる。なお、この熱処理を300℃以上の温度で行った場合、インク4の酸化が促進され、材料の構造がストイキオメトリーに近づくため、キャリア濃度が減少し、抵抗率は大きく上昇するようになる。このため、熱処理は300℃以下で行うようにする必要がある。

【0030】次に、本実施の形態における実施例について説明する。

【0031】第1の実施例として、粒径25nmのITO超微粒子粉末固形成分5重量%を、水60重量%、n-メチルピロリドン20重量%、エチレングリコール15重量%の割合でサンドミルで4時間攪拌分散させたインク4を、インクジェット1で厚さ1mmのアクリル基板2上に吐出してパターンを形成した。

【0032】なお、インクジェット1のヘッドとしては、図3に示すように吐出口1eの口径20μm、ピッチ25μm、吐出口1eが100点直線上に並んだマルチヘッド1Aを用い、吐出周波数1000Hzで吐出させた。また、パターン形状は、図4に示すように線幅5mm、線間隔5mmのラインを平行に5本印字した。これを大気中で24時間乾燥して透明導電回路5のパターンを得た。

【0033】第2の実施例として、実施例1と同様の構成で、図5に示すようにパターン形状が線幅50μm、線間隔100μmのラインを平行に20本印字し、透明導電回路5のパターンを得た。

【0034】第3の実施例として、粒径20nmのITO超微粒子粉末固形成分重量5%を、水を溶媒として超音波分散器で2時間攪拌分散させたインク4を、インクジェット1にてコーニング社製無アルカリガラス(#7059)基板2上に吐出してパターンを形成した。なお、インクジェット1のヘッドは実施例1と同様のもの

6

を用い、パターン形状は線幅5mm、線間隔5mmのラインを平行に5本印字した(図4参照)。これを95℃で30分乾燥硬化の後、200℃の温度で1時間加熱して、透明導電回路のパターンを得た。

【0035】第4の実施例として、粒径20nmのITO超微粒子粉末固形成分重量5%を、水を溶媒として超音波分散器で2時間攪拌分散させたインク4を、インクジェット1にてコーニング社製無アルカリガラス(#7059)基板2上に吐出してパターンを形成した。

【0036】ここで、本実施例においては、インクジェット1でパターン形成中は基板2をホットプレート上に置き、250℃に加熱した。なお、インクジェットのヘッドは、実施例1と同様のものを用い、パターン形状は線幅5mm、線間隔5mmのラインを平行に5本印字し(図4参照)、透明導電回路のパターンを得た。

【0037】第5の実施例として、粒径100nmのITO超微粒子粉末固形成分5重量%を、水60重量%、n-メチルピロリドン20重量%、エチレングリコール15重量%の割合でサンドミルで4時間攪拌分散させたインクを、インクジェット1にてコーニング社製無アルカリガラス(#7059)基板3上に吐出してパターンを形成した。

【0038】なお、インクジェット1のヘッドは、吐出口径50μm、ピッチ50μm、吐出周波数2000Hz、吐出口が100点、直線上に並んだマルチヘッドを用いた。パターン形状は、線幅5mm、線間隔5mmのラインを平行に20本印字した。ここで、本実施例としては、これを95℃で30分乾燥硬化の後、200℃の温度で1時間加熱して、透明導電回路のパターンを得た。

【0039】一方、第1の比較例として、粒径30nmのITO超微粒子粉末を有機溶剤に分散させてなる透明導電インク(東北化工(株)製DX-101)を、ガラス基板(旭硝子(株)製ソーダライムガラスAS、厚さ1.1mm)上に、線径0.05mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線を用い約80℃で乾燥させて、ITO膜を成膜した。

【0040】次に、その上に250メッシュの版を用いスクリーン印刷法によりレジスト液を5×50mm角の大きさに印刷し、約100℃でこれを乾燥硬化させた。乾燥後のレジスト層の厚さは約6μmであった。レジスト液は、アクリル樹脂をイソホロンに溶解した液を用い、アクリル樹脂33重量%のものを用いた。

【0041】その後、純水で洗浄した。この洗浄により、レジスト液が印刷されていない部分のITOは簡単に洗い流され、レジスト液が印刷された部分だけがガラス基板上に残った。これを大気中550℃で30分加熱してレジスト樹脂を酸分解させた後、窒素雰囲気下550℃で15分間加熱し、これを冷却して透明導電膜の回路パターンを得た。

【0042】図6は既述した各実施例および比較例で得られたITO膜の特性を示す表である。なお、ITOの特性の測定において、透過率は日立製作所(株)製U-3400型自記記録分光光度計にて波長400nmから700nmの測定を行い、1nm毎の透過率の値を平均化した値である。また、表面抵抗および抵抗率の値は、三菱油化(株)製ローレスタMCP-T400により、また、膜厚は、TENCOR社製ALPHA-STEPにて測定した。なお、実施例2では、線幅が細いため、透過率の測定は不可能であった。

【0043】そして、この表からも明らかなように、透明導電インクをインクジェットにて吐出することにより、従来のスクリーン印刷法にて形成された透明導電回路に比べて膜厚、表面抵抗及び抵抗率の優れた透明導電回路を形成することができる。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、基板上にインク吐出手段にて透明導電インクを吐出することにより、比較的低温で低抵抗の透明導電回路を作成することができる。また、透明導電インクをダイレクトに基板に吐出して透明導電回路を形成することにより、フォトリ*

*ソグラフィ技術やスクリーン印刷に比べて工数を少なくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る透明導電回路形成装置の構成を示す図。

【図2】上記透明導電回路形成装置のインクジェットの構造を説明する図。

【図3】上記インクジェットのヘッドの一例を示す図。

【図4】上記インクジェットにて形成される透明導電回路パターンの一例を示す図。

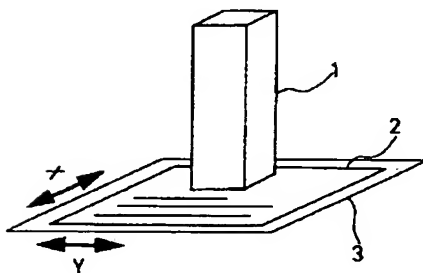
【図5】上記透明導電回路パターンの他の一例を示す図。

【図6】各実施例及び比較例で得られたITO膜の特性を示す図表。

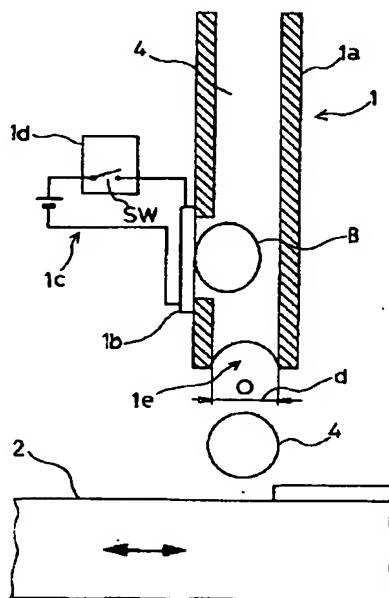
【符号の説明】

1	インクジェット
1e	吐出口
2	基板
4	透明導電インク
5	透明導電回路
d	インクジェットのインク吐出口径

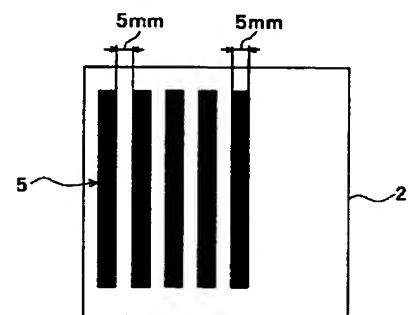
【図1】



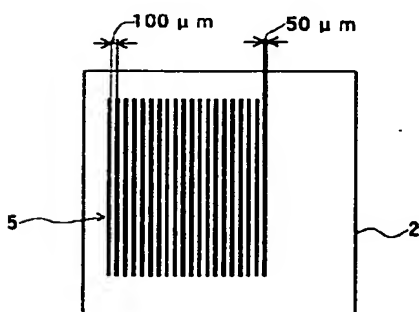
【図2】



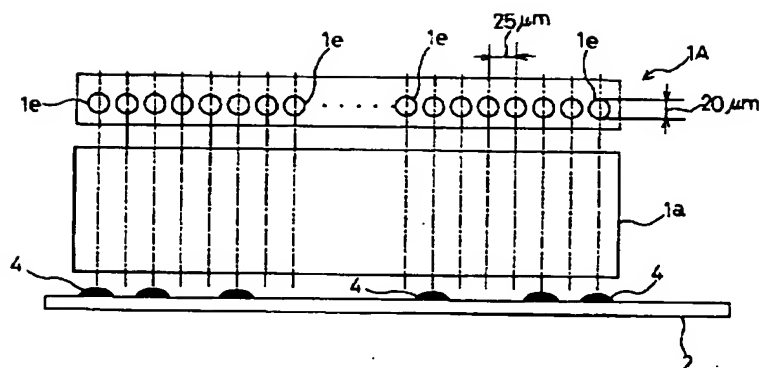
【図4】



【図5】



【図3】



【図6】

	膜厚 (nm)	表面抵抗 (Ω/\square)	抵抗率($\times 10^{-4}$) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)	ITO膜のパターン形成状態
実施例1	300	38.3	11.5	81	良好
実施例2	300	47.7	14.3	—	良好
実施例3	250	8.8	2.2	83	良好
実施例4	250	10.4	2.6	84	良好
実施例5	500	4.4	2.2	75	良好
比較例1	800	92.0	73.6	68	良好